N° 428

DES PHOSPHATES

AU POINT DE VUE

CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE NOVEMBRE 1887

PAR

François BOURREL

Né à Villenouvelle (Haute-Garonne)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1887

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0128

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR. *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P. ✿) *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT (A. ✿)..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, Agrégé ..... *Pharmacie Galénique.*

MALOSSE, Agrégé ..... *Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠ (A. ✿).

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (A. ✿).

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

F. BOURREL.

A MES PARENTS

F. BOURREL.

A Monsieur le Docteur GAILHARD

A MES MAITRES

A MES AMIS

F. BOURREL.

PRÉFACE.

Dans ce travail, notre but principal a été de résumer les principales propriétés des phosphates présentant quelque intérêt au point de vue pharmaceutique et chimique.

Nous avons divisé notre sujet en quatre chapitres, dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Constitution des acides du phosphore et des phosphates.

Chapitre II. — Description des principaux phosphates employés en pharmacie.

Chapitre III. — État naturel des phosphates et leur emploi en agriculture.

Chapitre IV. — Dosage des phosphates.

Avant d'entrer en matière, qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à tous nos Maîtres, et en particulier à MM. Massol et Astre, pour les conseils qu'ils ont bien voulu nous donner.

DES PHOSPHATES

AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

CHAPITRE I.

CONSTITUTION DES ACIDES DU PHOSPHORE ET DES PHOSPHATES.

L'anhydride phosphorique, en se combinant avec l'eau, forme trois acides: l'acide métaphosphorique PO^3H, l'acide orthophosphorique PO^4H^3 et l'acide pyrophosphorique $P^2O^7H^4$.

Ces acides se distinguent les uns des autres par leurs réactions sur l'albumine et sur les sels d'argent.

Acide métaphosphorique PO^3H.

Cet acide se produit:

1° Par l'action de l'air humide sur l'anhydride phosphorique.

2° En chauffant les acides pyro ou orthophosphoriques.

3° En traitant le métaphosphate de plomb en suspension dans l'eau par l'hydrogène sulfuré.

L'acide métaphosphorique est vitreux, déliquescent ; il coagule l'albumine et donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent et les sels de baryum.

L'acide métaphosphorique peut exister sous plusieurs modifications polymériques (Graham).

Métaphosphates.

L'acide métaphosphorique, en échangeant son hydrogène contre son équivalent de métal, forme des sels, les métaphosphates.

Ces sels s'obtiennent:

1° Par la calcination des phosphates monométalliques;

2° Par double décomposition;

3° Par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les phosphates trimétalliques.

Les métaphosphates alcalins sont solubles et incristallisables, les autres sont insolubles et souvent gélatineux. Plusieurs métaphosphates métalliques, soumis à l'action de l'eau, se transforment en orthophosphates et en acide phosphorique.

Aucun métaphosphate n'est employé en pharmacie.

Acide pyrophosphorique $P^2O^7H^4$.

Pour obtenir l'acide pyrophosphorique, on transforme par la calcination le phosphate de soude du commerce en pyrophosphate qui, traité par l'acétate de plomb, donne un précipité de pyrophosphate de plomb. On décompose ensuite ce dernier précipité, délayé dans l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré (Graham).

On peut encore l'obtenir en chauffant l'acide phosphorique ordinaire à 213° ou par l'action de la potasse sur l'anhydride phosphorique.

L'acide pyrophosphorique concentré est vitreux. On peut conserver sa solution à froid; celle qui est faite avec l'aide de la chaleur se transforme vite en acide phosphorique ordinaire.

Cet acide ne coagule pas l'albumine et donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent.

Pyrophosphates.

Les pyrophosphates résultent du remplacement de l'hydrogène de l'acide pyrophosphorique par un ou plusieurs métaux. On les prépare :

1° En chauffant l'acide phosphorique ordinaire ou un métaphosphate avec un oxyde ou un carbonate.

2° Par la calcination des phosphates dimétalliques.

3° Par double décomposition.

Les pyrophosphates alcalins sont seuls solubles et ont une réaction alcaline. Le pyrophosphate d'argent, soumis à l'action de l'eau à 280° dans un tube fermé, se transforme en phosphate tribasique jaune et en phosphate acide qui reste en dissolution. Ce caractère distingue les pyrophosphates des métaphosphates; ceux-ci donnent, dans les mêmes conditions, un phosphate insoluble et de l'acide phosphorique libre.

Plusieurs pyrophosphates sont employés en pharmacie; leur préparation est indiquée plus loin.

Acide orthophosphorique ou acide phosphorique ordinaire PO^4H^3.

L'acide orthophosphorique s'obtient :

1° En faisant agir l'eau bouillante sur l'anhydride phosphorique.

2° Par l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air humide.

3° Par la calcination de l'acide phosphoreux.

4° En oxydant le phosphore par l'acide azotique étendu dans une cornue munie d'un récipient. Dans ce mode de préparation, la réaction est souvent très violente ; aussi, recommande-t-on d'introduire le phosphore dans la cornue par petits fragments. L'opération est moins périlleuse avec le phosphore rouge.

5° En décomposant par l'eau le pentachlorure de phosphore.

L'acide orthophosphorique est un liquide sirupeux, incolore, d'une saveur très acide mais non désagréable, soluble dans l'eau. On peut l'obtenir cristallisé en prismes droits à base rhombe.

L'acide phosphorique employé dans les pharmacies est une solution d'acide orthophosphorique obtenu en oxydant le phosphore par l'acide azotique étendu ; cette solution doit avoir une densité de 1,35.

L'acide phosphorique renferme souvent des impuretés, telles que : de l'acide sulfurique, du plomb, des composés arsenicaux, de l'acide azotique, de la magnésie, de la chaux, de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque.

Essai. — On reconnaîtra l'acide sulfurique au dépôt blanc insoluble que formera l'addition d'un mélange de chlorure de baryum et d'acide azotique.

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide phosphorique étendu, la formation d'un dépôt noir indiquera la présence du plomb, un précipité noir révèlera la présence de composés arsenicaux.

L'acide azotique sera indiqué par la décoloration d'une solution d'indigo chauffée avec de l'acide phosphorique.

La présence de la magnésie ou de la chaux sera indiquée par la formation d'un précipité produit en ajoutant de l'ammoniaque à l'acide phosphorique.

La formation d'un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, obtenu par l'addition d'azotate d'argent, indiquera la présence de l'acide chlorhydrique.

On reconnaîtra l'existence de l'ammoniaque aux vapeurs bleuissant le papier de tournesol rougi par un acide, qui se dégageront lorsqu'on chauffera l'acide phosphorique sursaturé par un excès de soude caustique.

Orthophosphates ou phosphates ordinaires.

Ces sels peuvent être mono, di ou trimétalliques, suivant que l'hydrogène y est remplacé en tout ou en partie par son équivalent de métal:

$$PO^4M'^3$$
$$PO^4M'^2H$$
$$PO^4M'H^2$$

On prépare les orthophosphates, soit en faisant agir directement l'acide phosphorique sur les bases, soit par double décomposition en précipitant les dissolutions métalliques par les phosphates solubles.

Les orthophosphates trimétalliques alcalins sont solubles dans l'eau, tous les autres sont insolubles et irréductibles par le charbon.

Parmi les orthophosphates dimétalliques, ceux des métaux alcalins sont seuls solubles et leurs solutions ont une réaction légèrement alcaline.

Les sels monométalliques sont tous solubles dans l'eau et leurs solutions sont très acides. Calcinés avec du charbon, ces sels perdent de l'eau et donnent du phosphate bi ou trimétallique et du phosphore. L'industrie a mis à profit cette réaction pour la préparation du phosphore.

Caractères des phosphates.— Le chlorure de baryum donne, avec les phosphates di ou trimétalliques en dissolution, un précipité blanc soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sulfate de magnésie donne, avec les phosphates dimétalliques, un précipité blanc floconneux; ce précipité se forme à froid dans les liqueurs concentrées et à l'ébullition dans les liqueurs étendues. Si on verse de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque dans la solution de phosphate avant d'y ajouter le sel magnésien, le précipité est cristallin et se compose de phosphate ammoniaco-magnésien insoluble dans l'ammoniaque, mais soluble dans les acides.

Le nitrate d'argent donne avec les solutions de phosphate un précipité jaune clair de phosphate d'argent.

L'acétate de plomb donne, avec les solutions de phosphate, un précipité blanc de phosphate de plomb peu soluble dans l'acide acétique.

Avec l'azotate acide de bismuth, on obtient un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique étendu. Cette réaction permet de reconnaître des traces d'acide phosphorique, même en présence de l'alumine.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de molybdate d'ammoniaque à la dissolution acide d'un phosphate et qu'on fait bouillir le mélange, il se produit aussitôt une

coloration jaune, tirant un peu sur le vert, ainsi qu'un précipité pulvérulent, fin, jaune clair; la coloration disparaît en partie par le refroidissement.

Tous les phosphates calcinés avec du potassium ou du sodium produisent un phosphure alcalin qui, humecté d'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré, reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur.

CHAPITRE II.

PRINCIPAUX PHOSPHATES EMPLOYÉS EN PHARMACIE.

Phosphates de soude.

Les sels de soude dérivés de l'acide phosphorique sont les suivants :

1°	Le phosphate	trisodique	PO^4Na3.
2°	—	disodique	PO^4Na^2H.
3°	—	monosodique	PO^4NaH^2

Le phosphate disodique, désigné sous le nom de phosphate neutre, est le plus important de ces trois sels.

Phosphate trisodique ($PO^4Na^3 + 12H^2O$).

Ce phosphate s'obtient en ajoutant de la soude au phosphate disodique.

Il cristallise en prismes obliques à six pans, renfermant 12 molécules d'eau. Sa solution possède une réaction alcaline ; elle attire l'acide carbonique de l'air et contient alors du phosphate neutre et du carbonate de soude.

Phosphate monosodique ($PO^4NaH^2 + H^2O$).

On prépare ce sel en ajoutant de l'acide phosphorique au phosphate neutre, jusqu'à ce que la solution ne précipite

plus par le chlorure de baryum. On concentre et on abandonne la solution à la cristallisation (Mitscherlich).

Le phosphate monosodique peut cristalliser sous deux formes différentes : l'une de ces formes est le prisme rhomboïdal droit, l'autre est l'octaèdre à base rectangulaire. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Chauffé vers 200°, il se transforme en pyrophosphate ; au-delà de cette température, il se transforme en métaphosphate.

Phosphate disodique ($PO^4Na^2H + 12H^2O$).

On prépare ce sel en transformant le phosphate tricalcique des os en phosphate acide qu'on décompose par du carbonate de soude en léger excès.

Il est un autre procédé industriel indiqué par Boblique qui consiste à fondre du phosphate naturel pulvérisé avec un minerai de fer et à traiter le phosphure de fer formé par deux fois son poids de sulfate de soude et un peu de charbon. En fondant le mélange, il se forme du sulfure double de fer et de sodium insoluble et du phosphate de soude qu'on enlève par le lavage.

Le phosphate disodique se présente sous forme de prismes rhomboïdaux obliques transparents, renfermant 12 molécules d'eau. Ces cristaux sont très efflorescents et perdent facilement cinq molécules d'eau à la température ordinaire. Chauffés à 100°, ils se déshydratent complètement, mais ils reprennent peu à peu, à l'air, une quantité d'eau telle, qu'il se forme l'hydrate $PO^4Na^2H + 7\ H^2O$, dont les cristaux ne sont plus efflorescents.

Ce phosphate de soude est soluble dans l'eau plus à chaud qu'à froid. Il est le phosphate normal de l'urine. En présence de l'acide urique, il se décompose et donne naissance

à du phosphate acide de soude qui communique à l'urine sa réaction acide. Si l'urine contient un excès d'alcali, il se forme du phosphate basique.

Il est employé comme purgatif; sa saveur est moins désagréable que celle des sulfates de soude et de magnésie.

Essai.— Le phosphate de soude mal préparé ou fait avec du carbonate de soude impur, peut contenir: du carbonate de soude, du chlorure de sodium, du sulfate de soude.

Le carbonate de soude se reconnaît à ce que la solution bleuit le curcuma et fait effervescence avec les acides.

Le chlorure de sodium donne, avec le nitrate d'argent, un précipité insoluble dans l'acide azotique, tandis que le phosphate d'argent se dissout.

Le sulfate de soude se reconnaît par un sel soluble de baryum. Le sulfate et le phosphate se précipitent, mais l'acide azotique redissout le phosphate, tandis qu'il ne dissout pas le sulfate.

Phosphates d'ammoniaque.

Les principaux phosphates d'ammoniaque sont les suivants:

1°	Le phosphate neutre. . . .	$PO^4\ (AzH^4)^3$
2°	— monoacide..	$PO^4\ (AzH^4)^2H$
3°	— diacide . . .	$PO^4\ (AzH^4)H^2$
4°	Le pyrophosphate	$P^2O^7\ (AzH^4)^4$
5°	Le métaphosphate	PO^3AzH^4.

Le phosphate monoacide est le plus important; il sert à la préparation de tous les autres.

Phosphate monoacide d'ammoniaque $PO^4\ (AzH^4)^2H$.

On l'obtient en saturant l'acide phosphorique par l'ammo-

niaque et faisant cristalliser, ou bien en traitant du phosphate acide de chaux par un léger excès d'ammoniaque.

Ce phosphate d'ammoniaque est blanc, cristallisable en prismes à base rhombe. Les cristaux sont efflorescents à l'air en perdant de l'ammoniaque ; ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Ce sel sert à préparer directement l'acide métaphosphorique et à neutraliser l'acidité des sirops dans la fabrication du sucre.

Phosphate de soude et d'ammoniaque $PO^4AzH^4NaH + 4\ H^2O$.

Le phosphate double de soude et d'ammoniaque, appelé encore sel de phosphore, se prépare en faisant dissoudre dans deux parties d'eau six parties de phosphate de soude cristallisé et une partie de sel ammoniacal.

Il se dépose des cristaux transparents très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; les eaux-mères contiennent du chlorure de sodium.

Il est employé comme fondant dans les essais au chalumeau, parce que, chauffé au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude, qui, en se refroidissant, forme un verre transparent.

Phosphates de chaux.

L'acide phosphorique ordinaire PO^4H^3, en se combinant avec la chaux, forme les trois sels suivants :

1° Un phosphate	tricalcique.	$(PO^4)^2Ca^3$
2° —	bicalcique.	$(PO^4)^2Ca^2H^2$
3° —	monocalcique. . .	$(PO^4)^2CaH^4$.

Par la décomposition des deux derniers, on peut obtenir un pyrophosphate $(P^2O^7)^2Ca^4$, et un métaphosphate $(PO^3)^2Ca$.

Phosphate tricalcique $(PO^4)^2Ca^3$.

Ce sel se retire des os des animaux qui en renferment les deux tiers de leur poids, le reste étant formé par du carbonate de chaux. Ces os sont calcinés dans un fourneau, jusqu'à ce qu'ils soient devenus blancs et friables. Ils sont alors constitués par un mélange de phosphate et de carbonate de chaux. C'est ce produit, réduit en poudre impalpable, qui était autrefois usité en pharmacie. Aujourd'hui le Codex prescrit de traiter les os pulvérisés avec l'acide chorhydrique étendu d'eau, et de précipiter ensuite tout le phosphate en versant dans la dissolution un excès d'ammoniaque.

Ce phosphate est blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides faibles, même dans l'acide carbonique.

Essai. — Le phosphate tricalcique, projeté sur des charbons incandescents, ne doit répandre aucune odeur particulière.

Sa solution acide, traitée par un excès d'ammoniaque, doit donner un abondant précipité gélatineux. Dans le cas où elle contiendrait du carbonate, la liqueur, séparée du précipité gélatineux, donnerait un abondant précipité par une addition d'oxalate d'ammoniaque.

Si le phosphate tricalcique dissous dans l'acide azotique ou chlorhydrique donne une liqueur que l'hydrogène sulfuré brunit, il contient un peu de plomb provenant des vases dans lesquels on le précipite : on doit ne pas s'en servir pour l'usage médical.

Usages. — Le phosphate tricalcique est un médicament réparateur, il exerce une action favorable sur la nutrition en général, et a une grande influence sur le développement des os.

On le prescrit habituellement desséché et pulvérulent. Il pénètre dans le sang à la faveur des acides, et lorsqu'il est pris en proportion un peu forte, il agit comme absorbant. Il entre dans la confection de la poudre de James, aujourd'hui inusitée, et dans celle de la décoction blanche de Sydenham:

Décoction blanche de Sydenham :

Phosphate tricalcique	10 gr.
Mie de pain.	20
Gomme arabique pulv.	10
Sucre blanc	60
Eau de fleurs d'oranger	10
Eau commune.	Q.S.

On broie les quatre premières substances ensemble; on les met sur le feu avec un peu plus d'un litre d'eau; on fait bouillir pendant un quart d'heure dans un vase couvert. On passe avec une légère expression à travers une étamine peu serrée, et on ajoute l'eau de fleurs d'oranger. Avec ces proportions, on doit obtenir un litre de liquide (Codex).

Cette formule diffère de celle de l'ancien Codex par la substitution du phosphate tricalcique à la corne de cerf calcinée et porphyrisée. M. Bourgoin a prouvé, par des expériences, que la décoction blanche, faite avec la corne de cerf, ne contenait pas de phosphate de chaux en dissolution,

tandis que, en employant le phosphate tricalcique, il entrait en dissolution une partie notable de ce sel.

Certains auteurs substituent la gomme arabique à la mie de pain qui donne un produit plus disposé à s'aigrir. La mie de pain, par l'acide qu'elle contient, dissout une partie du phosphate calcaire, qui n'est peut-être pas sans influence sur les propriétés médicamenteuses de ce remède (Soubeiran).

Phosphate bicalcique $[(PO^4)^2Ca^2H^2 + 2H^2O]$.

On prépare le phosphate bicalcique, en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire dans une dissolution de chlorure de calcium, en ayant soin d'agiter de temps en temps.

Lorsque le précipité est déposé, on le lave par décantation, on le recueille sur un filtre et on le sèche à l'air libre ou à l'étuve.

Ce sel est blanc, cristallin et insoluble dans l'eau; il contient deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il ne perd qu'à la température de 115°. Il se dissout facilement dans les acides.

Usages. — Le phosphate bicalcique est moins employé que les deux autres phosphates de chaux. Il est moins absorbant et plus stimulant que le phosphate tricalcique, parce qu'il contient moins de chaux et plus d'acide phosphorique. On s'en sert pour la préparation du sirop de phosphate acide de chaux, et de la solution de phosphate acide de chaux.

Phosphate monocalcique $(PO^4)^2CaH^4$.

Le phosphate monocalcique s'obtient généralement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

On peut encore l'obtenir, en délayant à froid le phosphate tricalcique dans l'acide phosphorique médicinal, puis desséchant le produit sous une cloche contenant de l'acide sulfurique (Fourcroy et Vauquelin).

Le phosphate monocalcique est très soluble dans l'eau; il cristallise en lames nacrées déliquescentes. La chaleur décompose facilement sa dissolution; elle dépose du phosphate bicalcique et il reste dans l'eau un phosphate acide, qu'une ébullition prolongée ne décompose pas..

Phosphate de magnésie $(PO^4)^2Mg^3$.

Le phosphate de magnésie s'obtient en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie.

Il est très soluble dans les acides, mais peu soluble dans l'eau froide; il cristallise en aiguilles hexagonales. Dans la wagnérite, on le rencontre aussi cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques.

On ne l'emploie plus en pharmacie; mais, associé avec le fer, il peut être avantageusement employé pour assainir certains locaux.

Phosphate ammoniaco-magnésien [$PO^4MgAzH^4+6H^2O$]

On prépare ce sel, en traitant un sel de magnésie par un phosphate soluble, auquel on ajoute de l'ammoniaque ou un sel ammoniacal.

Lesieur a proposé de mettre à froid en présence une molécule de phosphate acide d'ammoniaque et une molécule de magnésie; les deux molécules s'unissent directement et produisent du phosphate ammoniaco-magnésien :

$$PO^4AzH^4H^2 + MgO = H^2O + PO^4MgAzH^4.$$

En substituant le carbonate de magnésie à la magnésie on obtient le même résultat :

$$PO^4AzH^4H^2 + CO^3Mg = PO^4MgAzH^4 + H^2O + CO^2.$$

Le phosphate dimagnésique $(PO^4)^2Mg^2H^2$, traité par l'ammoniaque libre, carbonatée ou à l'état de sulfhydrate, donne naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien.

Ces réactions peuvent être utilisées pour la fabrication industrielle de ce phosphate double, très utile en agriculture.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est blanc, grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais tout à fait insoluble dans une eau contenant des sels en dissolution.

L'urine, additionnée d'une dissolution de chlorure de magnésium et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer environ 7 % de son poids de phosphate ammoniaco-magnésien (Boussingault).

On a basé un mode de dosage de l'acide phosphorique sur la formation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Phosphate de bismuth $(PO^4)^3Bi^3$.

On obtient le phosphate de bismuth, en traitant une solution bouillante de phosphate de soude par une solution de nitrate acide de bismuth. Par une ébullition prolongée, le phosphate de bismuth se précipite sous la forme d'une poudre blanche, grenue, qui se sépare nettement de la liqueur acide qui la baigne. Après un lavage prolongé, on dessèche le précipité à l'étuve.

Le phosphate de bismuth sert aux mêmes usages que le sous-nitrate de bismuth qui est un peu plus soluble. Il agit à dôses un peu moins fortes, et est complètement inattaqué par les liquides stomacaux (Tédenat).

Phosphate de fer.

On le prépare par double décomposition, en mélangeant une solution de 100 grammes de sulfate ferreux avec une autre solution de 300 grammes de phosphate de soude cristallisé. Le précipité est lavé à l'eau chaude et desséché.

Il se présente sous la forme d'une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau, s'altérant facilement au contact de l'air humide. Calciné dans un tube, il devient noir et dégage de la vapeur d'eau.

Le phosphate de fer est administré tantôt sous forme de sirop, tantôt sous forme de poudre mélangée à du sucre.

Pyrophosphates.

Pyrophosphate de soude.

Le pyrophosphate de soude s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude. Une molécule d'eau se dégage, et le phosphate se transforme en pyrophosphate, qu'on peut dissoudre dans l'eau et faire cristalliser.

Ce sel n'est pas efflorescent; il est moins soluble que le phosphate neutre et sa solution offre une réaction alcaline.

Essai. — Dissous, il doit former avec l'azotate d'argent un précipité blanc, et la liqueur surnageante doit être neutre après la précipitation. On doit, en outre, rechercher les mêmes impuretés que dans le phosphate de soude, puisque c'est par la calcination de ce dernier sel qu'on l'obtient.

Usages. — Le pyrophosphate de soude sert à préparer des sels doubles avec les pyrophosphates insolubles.

Pyrophosphate de fer.

On obtient ce sel par voie de double décomposition, au moyen du sulfate ferrique et du phosphate de soude.

Il est blanc-jaunâtre, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. L'ébullition précipite sa solution et le précipité n'est plus soluble dans les acides étendus, tandis qu'il est soluble dans l'ammoniaque.

Usages. — Le pyrophosphate de fer peut s'administrer sous forme de solution ou sous celle de sirop. Il est préfé-

rable de le donner sous forme de sirop, qui a l'avantage de masquer la saveur désagréable du sel.

Pyrophosphate de fer et de soude.

Le pyrophosphate de fer et de soude se prépare en chauffant dans une capsule au bain-marie 1 partie de pyrophosphate de soude cristallisé et 4 parties de pyrophosphate de fer en gelée. Le mélange liquéfié est étendu sur des plaques de verre et séché à l'étuve.

Il se présente sous forme de paillettes, dont la couleur varie du brun au blanc.

Essai. — Sa solution doit être incolore, et ne point donner de précipité blanc avec le chlorure de baryum après addition d'acide azotique.

Usages. — On l'administre en solution aqueuse ou en sirop ; 20 grammes de solution contiennent 0 gr. 10 de sel de fer.

Pyrophosphate citro-ammoniacal.

On obtient ce pyrophosphate en dissolvant du pyrophosphate de fer dans une solution de citrate d'ammoniaque. Après avoir concentré le produit à consistance sirupeuse, on l'étend au pinceau sur des assiettes ou sur des lames de verre, et on le fait sécher à l'étuve.

Le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal se présente sous forme d'écailles brunâtres, solubles dans l'eau, facilement décomposables par la chaleur, et presque sans saveur métallique. Trituré avec de la potasse caustique, il donne un

dégagement d'ammoniaque. Dans cette combinaison, le fer est dissimulé à l'action des alcalis et de l'acide salicylique, mais non à celle du tannin et du ferrocyanure de potassium.

Usages. — Le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal est fréquemment employé en pharmacie. On le donne en poudre, en pilules et surtout en solution dans l'eau ou dans un sirop. Le sirop officinal contient 10 parties de pyrophosphate de fer citro-ammoniacal pour 970 parties de sirop simple, et 20 parties d'eau distillée.

A la liste des phosphates déjà décrits, il faut ajouter un saccharolé alimentaire, appelé phosphate du blé, qu'on donne en Angleterre aux enfants délicats. Ce saccharolé est une décoction de son, additionnée de sucre, évaporée à siccité et pulvérisée.

CHAPITRE III.

ÉTAT NATUREL DES PHOSPHATES. — LEUR EMPLOI EN AGRICULTURE.

Les phosphates sont disséminés dans tout l'organisme animal. Dans l'urine, on trouve des phosphates de chaux, de soude, de magnésie et d'ammoniaque. Les os renferment plus des deux tiers de phosphate de chaux.

Le lait constitue un aliment complet, aussi suffit-il au développement des jeunes animaux.

Il contient des sels et notamment du phosphate de chaux, qui est indispensable au développement de la charpente osseuse. Les phosphates qu'on y trouve encore sont ceux de magnésie et de fer.

On trouve également des phosphates tout formés dans l'émail des dents, dans les calculs biliaires, urinaires, reinaux. Souvent ces calculs, surtout les calculs urinaires, ne sont formés que de phosphates.

Dans les globules du sang, dans les fibres musculaires, le phosphore se trouve à l'état de matière grasse phosphorée. Dans le cerveau, il se trouve combiné avec la soude.

Comme on le voit, les phosphates se trouvent disséminés dans le règne animal, et, dans certaines parties, ils s'y trouvent en proportion très considérable. Ils doivent donc se trouver dans le même état de diffusion dans le règne végétal qui sert d'aliment aux animaux.

L'expérience et l'observation confirment complètement ce résultat, et on peut dire que les phosphates se trouvent dans toutes les plantes.

Au commencement du siècle, Th. de Saussure reconnut, pour la première fois, la présence du phosphore dans les végétaux.

Il remarqua, en outre, qu'il n'était pas uniformément disséminé dans les différentes parties des plantes. Dans leur jeune âge, en effet, les plantes donnent des cendres riches en acide phosphorique. Plus tard, lors de la floraison, la proportion de ce corps diminue dans la tige et dans les feuilles, les racines n'en contiennent presque plus, tout est concentré dans les graines. Les cultivateurs savent bien qu'après la maturité, les fourrages sont moins nourrissants que lorsqu'ils ont été récoltés plus tôt.

Les phosphates répandus dans le règne animal et dans le règne végétal se trouvent en plus grande abondance dans la nature minérale.

On les trouve à l'état de concentration ou disséminés intimement dans toutes les roches; mais ce sont surtout les minerais de fer qui en sont pourvus. Les eaux de la mer et un grand nombre de sources renferment du phosphate de chaux.

Les phosphates existent aussi dans les poussières de l'atmosphère. M. Barral a pu doser 5 à 9 centièmes de milligramme d'acide phosphorique par litre dans les eaux pluviales recueillies dans le bassin de Paris. Ces poussières atmosphériques doivent sans doute leur teneur en acide phosphorique aux météorites, qui, ainsi que l'a reconnu Berzélius, renferment du phosphore, presque toujours à l'état de phosphure de fer et de nickel.

Ainsi, tout concourt à démontrer l'extrême diffusion des phosphates dans la nature.

Comment les phosphates contenus dans le sol peuvent-ils pénétrer dans les plantes ?

Déherain dit que la plus grande partie des phosphates

disséminés dans les terres arables s'y rencontrent à l'état de phosphates d'alumine et de peroxyde de fer, insolubles dans l'acide carbonique, mais facilement décomposables par les carbonates alcalins et alcalino-terreux. On conçoit alors que sous l'influence du chaulage ou du marnage, ou sous celle des carbonates, l'acide phosphorique, pouvant alors entrer en dissolution dans l'eau chargée d'acide carbonique, soit susceptible d'être absorbé par les plantes avec l'eau qui arrive au contact des racines.

Observant ces faits en 1858, Thénard a démontré qu'au sein d'une dissolution d'acide carbonique, le silicate de chaux décompose les phosphates de fer et d'alumine à l'état insoluble, tandis que la chaux et l'acide phosphorique passent dans la liqueur à l'état sans doute de phosphate neutre et de bicarbonate.

Cette expérience démontre comment les phosphates pénètrent dans les plantes, et explique l'emploi dans l'agriculture de la grande quantité des phosphates retirés du sol.

Les phosphates terreux ne sont pas les seuls qui puissent être absorbés par les plantes et que celles-ci puissent rencontrer dans le sol; elles y trouvent également, par suite des détritus provenant des plantes ou des animaux, des phosphates alcalins de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Ces phosphates, et en particulier celui d'ammoniaque, agissent puissamment sur les matières organiques. En présence d'un excès d'ammoniaque, d'autres phosphates, et notamment celui de fer, agiront comme le phosphate d'ammoniaque. Il se forme dans ce cas des produits phosphoazotés, des combinaisons de phosphates et de matières azotées semblables aux composés qui existent au sein des plantes et des animaux, et qui peuvent être immédiatement utilisés.

Boussingault, dans ses recherches sur l'influence que le

phosphate de chaux des engrais exerce sur la production de la matière végétale, démontre :

«Que le phosphate de chaux n'agit favorablement sur les plantes qu'autant qu'il se trouve associé à des matières apportant de l'azote;

»Qu'une substance riche en azote assimilable ne fonctionne comme engrais qu'avec le concours des phosphates, et que, si à la vérité, une plante, sous son influence, prend plus d'extension que lorsqu'elle croît sous l'action unique du phosphate, elle n'atteint jamais un développement normal.»

Bien que l'utilité des phosphates ait été constatée dès le commencement du siècle, leur emploi comme engrais n'eut guère lieu que vers 1820, époque à laquelle on commença à exporter d'Allemagne et d'Espagne des quantités considérables d'os en Angleterre, où ils étaient broyés et livrés à l'agriculture. Le duc de Richemont établit le premier que les os ne devaient leur heureuse influence sur la culture ni à la graisse, ni à la gélatine, mais bien au phosphate de chaux.

Les nombreuses expériences qui suivirent celles du duc de Richemont confirmèrent d'une manière plus frappante l'importance des phosphates en agriculture, et on songea à utiliser les quantités inépuisables de matières phosphatées d'origine organique et minérale.

PHOSPHATES D'ORIGINE ORGANIQUE.

Noirs d'os. — Les noirs d'os furent les premiers employés comme engrais, et pendant longtemps les plus répandus. Ils sont de plusieurs sortes : noirs revivifiés, noirs de lavage, noirs de raffinerie.

Les noirs revivifiés ou de blutage proviennent des noirs concassés en grains réguliers plus ou moins fins, utilisés pour la filtration des sucres. Après chaque filtration, ces noirs sont lavés, traités à l'acide et recalcinés pour détruire les matières organiques accumulées dans les pores du grain. Ce traitement leur rend une partie de leur pouvoir absorbant, et ce n'est que lorsque le grain s'est délité par ces revivifications successives, qu'ils sont vendus comme engrais à l'état sec. Ils contiennent alors environ 70 pour 100 de phosphate de chaux.

Dans le lavage des noirs revivifiés, les eaux entraînent des particules de noir excessivement ténues, qu'elles laissent déposer à la longue. Le dépôt ainsi formé constitue les noirs de lavage, qui titrent 55 pour 100 de phosphate tribasique avec 25 pour 100 d'humidité.

Les noirs de raffinerie, par suite de leur mode d'emploi, ont été mélangés à du sang de bœuf; ils renferment par conséquent, outre le phosphate de chaux, une assez grande quantité de matières azotées et du sirop transformé en partie en acide, par suite de la fermentation. Ce produit convient surtout aux terres pauvres en matières organiques.

Tous ces noirs d'os constituent un engrais de réserve, car ils ne s'épuisent pas en une seule année et augmentent graduellement la fertilité de la terre.

Excréments fossiles ou coprolithes.— En 1822, le Dr Buckland découvrit, dans les cavernes à ossements qu'il explorait, une grande quantité d'excréments fossiles très riches en phosphate de chaux.

Les coprolithes des diverses classes d'animaux diffèrent non seulement par leur forme, mais encore par leur composition chimique.

Les coprolithes des reptiles contiennent moins de phos-

phates et de carbonates calcaires que ceux des mammifères ; les coprolithes d'oiseaux sont caractérisés par la présence d'acide urique.

Ces matières renferment de 50 à 80 p. 100 de phosphate de chaux. Au contact des alcalis, elles exhalent une odeur caractéristique de matière animale.

Les coprolithes sont avantageusement employés dans la fabrication des superphosphates.

Guano.— On donne le nom de guano à des déjections d'oiseaux marins, mêlées de débris d'os, de graviers et de terre réunis en masses énormes dans certaines régions tropicales. Les dépôts de guano les plus célèbres sont ceux des îles Cinchas. Ils contiennent en moyenne 12 p. 100 d'acide phosphorique et 14 p. 100 d'azote.

Le guano retiré des pays où il pleut fréquemment est moins riche en matière azotée que celui qui arrive des contrées sèches.

En France, les guanos sont ordinairement employés directement comme engrais, mais en Angleterre on les traite, le plus souvent, par les acides pour les faire entrer dans la composition des superphosphates.

Nodules de phosphate de chaux.— La plus grande partie des phosphates employés aujourd'hui comme engrais se trouvent répandus dans le sol sous forme de nodules.

En 1818, Berthier découvrit en France le premier gisement de phosphate de chaux dans le département du Pas-de-Calais. Plus tard, Elie de Beaumont annonça que les nodules devaient être recherchés dans trois assises différentes du terrain crétacé inférieur. C'est en suivant les indications précises de ce savant géologue, qu'on est arrivé aujourd'hui à découvrir ces substances dans un grand nombre de nos départements.

Les nodules ont des aspects divers, selon les localités. Ils se présentent ordinairement à l'état de rognons amorphes, terreux, très durs. Leur grosseur varie depuis celle d'une noix jusqu'à celle d'un œuf. Leur cassure a l'aspect pierreux et laisse entrevoir des parties concentriques.

La proportion de phosphate de chaux qu'ils contiennent varie de 32 à 70 p. 100.

Les propriétés fertilisantes des nodules peuvent varier avec la nature des terrains dans lesquels on les emploie.

Il résulte des nombreuses expériences de Bobierre, que :

1° Les nodules de phosphate de chaux, finement pulvérisés et exposés à l'air quelques mois, sont assimilables par les végétaux ;

2° Leur action, favorable dans les terrains granitiques et schisteux, dans le défrichement des landes et bruyères, peut varier selon qu'on les emploie seuls ou associés à des substances organiques ;

3° De même que dans l'emploi des phosphates du noir animal, il est avantageux, tantôt de mélanger des substances organiques aux nodules pour fertiliser les terres pauvres en agents dissolvants, tantôt, au contraire, de les employer seuls dans les défrichements où abondent les détritus de végétaux ;

4° L'addition de sang de bœuf aux nodules pulvérisés donne d'excellents résultats pour le froment, au triple point de vue du rendement en grain, de la vigueur de la paille et de la précocité.

Phosphates minéraux.

Ces phosphates se rencontrent dans certains terrains sous forme de roches, tantôt cristallisées (apatite), tantôt amorphes (phosphorite).

Apatite.— Ce minéral, dont la couleur varie du vert clair au violet, est la plus dure des substances calcaires. Ses cristaux dérivent du prisme hexagonal régulier. G. Rose a démontré que l'apatite est une combinaison de phosphate tricalcique avec du fluorure et du chlorure de calcium.

L'apatite se trouve surtout dans les terrains cristallisés et dans les roches métallifères.

Phosphorite.— La phosphorite est beaucoup plus abondante que l'apatite; elle a été employée comme pierre à bâtir en Estramadure.

En 1870, on a découvert à Caussade (Lot) un gisement assez important de ce minéral.

La phosphorite, d'une couleur jaune clair, est moins dure que l'apatite; pulvérisée et projetée sur des charbons ardents, elle dégage de vives lueurs phosphorescentes. On la rencontre principalement au milieu des terrains stratifiés, dans lesquels elle forme des lits de rognons plus ou moins réguliers ou des couches continues. Sa richesse en phosphate de chaux varie de 70 à 90 p. 100; elle contient, en outre, une petite quantité de fluorure de calcium et de silice.

Superphosphates.

Les phosphates déjà étudiés se présentent sous la forme de phosphate tribasique de chaux d'une assimilation assez restreinte. Liebig eut l'idée de traiter les phosphates insolubles par l'acide sulfurique pour former un phosphate acide de chaux complètement soluble dans l'eau et par conséquent assimilable, appelé superphosphate:

$$(PO^4)^2Ca^3 + 2SO^4H^2 = (PO^4)^2CaH^4 + 2SO^4Ca.$$

En réalité, tout ne semble pas se passer aussi simplement que l'indique l'équation. Déherain, Millot et Joulie ont constaté, en dehors du phosphate acide de chaux, la présence d'acide phosphorique libre, qu'ils attribuent à des causes accidentelles. Kolb pense que la formation d'un superphosphate se décompose en deux phases distinctes :

1° Mise en liberté des deux tiers de l'acide phosphorique ;

2° Attaque du phosphate tribasique resté intact par l'acide libre formé dans la première phase.

Fabrication des superphosphates. — Dès le début, la fabrication des superphosphates était des plus simples. Le phosphate tribasique réduit en poudre était attaqué peu à peu par une quantité d'acide sulfurique à 53°, calculée d'après le phosphate en traitement. On agitait le mélange et on l'abandonnait à lui-même après l'avoir mis en tas.

Plus tard, on a supprimé le travail à la main et on l'a remplacé par un malaxage mécanique dans un cylindre, qui porte dans son intérieur un arbre muni de palettes qui brassent le mélange le plus complètement possible.

Aujourd'hui, les usines importantes ont perfectionné le malaxeur qui est l'élément principal dans la fabrication des superphosphates, et chaque fabricant a modifié le sien d'après les résultats obtenus.

Une installation très bien comprise est celle que MM. Michelet et Thibault ont montée à la Villette, et qui leur permet d'utiliser les vapeurs acides sortant des aspirateurs. Dans cette usine, les minéraux pulvérisés sont mélangés avec l'acide sulfurique à 53°, au moyen d'un appareil qui se compose :

1° De deux chaînes à godets : l'une en gutta-percha pour l'acide sulfurique, l'autre en bois pour le phosphate pulvérisé. On donne à ces chaînes une vitesse variable, suivant la

richesse du minéral, tout en conservant un rapport constant entre le débit des godets;

2° D'un mélangeur en fonte à axe mobile, muni de palettes pour faire le mélange de la poudre et de l'acide versés par les godets;

3° De chambres en maçonnerie où s'entasse le superphosphate rendu presque liquide par le malaxage;

4° D'un aspirateur destiné à enlever les vapeurs acides du mélangeur et des chambres en maçonnerie, et à les faire passer dans une colonne à coke humectée d'eau, permettant de recueillir tout l'iode entraîné à l'état de vapeur ou à l'état d'acide iodhydrique ;

5° D'un broyeur Carr, pour désagréger le phosphate sec et le réduire en poudre bien homogène (Kolb, *Encyclop. chimique*).

Dans cette fabrication des superphosphates, l'acide sulfurique n'attaque pas tous les phosphates avec la même facilité. Les vieux noirs sont les plus faciles à attaquer, par suite de leur porosité; aussi arrive-t-on à obtenir, presque sans essai préalable, un produit très sec et d'une vente facile.

Après les noirs viennent, par ordre de facilité d'attaque, les phosphates de curaçao, les phosphates belges, enfin, les phosphates du midi qui doivent être mélangés avec d'autres, comme les phosphorites d'Allemagne, afin de former une masse s'écrasant facilement.

Rétrogradation des superphosphates. — La valeur commerciale des superphosphates est basée sur la richesse des produits en acide phosphorique. Or, si on analyse successivement le même superphosphate quand il vient d'être préparé, puis quelques semaines après sa préparation, on constate qu'une grande partie de l'acide phosphorique soluble, qu'il contenait primitivement, est passée à l'état insoluble. On a donné

à cette transformation de phosphate soluble en phosphate insoluble le nom de rétrogradation.

On a longtemps admis que c'est du phosphate bicalcique de chaux qui prend naissance pendant la rétrogradation, par suite de réactions à l'intérieur du superphosphate.

En 1873, Joulie, dans son travail sur les phosphates, fut conduit à admettre que la rétrogradation des superphosphates repose entièrement sur les trois réactions suivantes, qui ont pour effet de former du phosphate bicalcique:

«1° Saturation d'une partie plus ou moins importante de l'acide phosphorique libre, formé d'abord par du carbonate de chaux resté intact;

»2° La réaction de ce même acide phosphorique libre sur le phosphate tribasique, resté inattaqué à la fin de l'opération;

»3° Et principalement le dédoublement du phosphate acide de chaux, primitivement produit sous l'influence du dessèchement de la matière.»

Il faut encore ajouter que, sous l'influence du phosphate acide, le phosphate tricalcique est transformé en phosphate bicalcique.

Cette théorie de la rétrogradation des superphosphates n'est pas admise par tous les chimistes. D'après Kolb, l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate tricalcique produit du phosphate monocalcique et non du phosphate bicalcique, ainsi que l'indique Joulie. De plus, Kolb remarqua et prouva par l'expérience que les phosphates naturels contenant beaucoup d'oxyde de fer et d'alumine, donnent des superphosphates rétrogradant beaucoup plus facilement que les autres.

Dans ces dernières années, J. Post, à Gottingen, a proposé une nouvelle théorie, pour expliquer le phénomène de la

rétrogradation. Il résulte de ses expériences, que la marche de la rétrogradation serait la suivante :

«L'acide sulfurique libre du superphosphate entre en réaction avec l'oxyde de fer et l'alumine du résidu, ainsi qu'avec le phosphate tricalcique inattaqué. Il se forme du phosphate de fer et d'alumine soluble au citrate d'ammoniaque, et du phosphate de chaux soluble à l'eau.

»Par la diminution d'acide phosphorique libre, il se sépare peu à peu un phosphate de fer, alumine et chaux, de l'ensemble des phosphates solubles dans l'eau.

» Pendant les premiers mois de repos, les phosphates devenus insolubles à l'eau restent solubles au citrate d'ammoniaque, en sorte que l'augmentation d'acide phosphorique soluble au citrate vient compenser la diminution de l'acide phosphorique soluble à l'eau; mais plus tard, une partie de l'acide phosphorique (à l'état de phosphate de chaux) devient insoluble même dans le citrate. »

Il ne faut pas s'exagérer l'influence de la rétrogradation sur la valeur des superphosphates en agriculture. On sait, en effet, que l'acide phosphorique, qui devient insoluble dans l'eau, reste soluble dans les acides les plus faibles qu'il rencontre dans le sol, et, au lieu d'être perdu comme effet utile, il se trouve dans d'excellentes conditions pour fournir à la végétation un apport progressif de phosphore.

PHOSPHATES PRÉCIPITÉS.

Pendant longtemps, l'extraction de l'acide phosphorique des phosphates pauvres a été abandonnée, parce qu'elle était peu avantageuse. Aujourd'hui, on remplace dans leur traitement l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique, qui

dissout la totalité de la chaux et de l'acide phosphorique, et donne un produit plus friable. On précipite ensuite l'acide phosphorique de la dissolution par de la chaux. Dans cette précipitation, il se forme du phosphate tricalcique et du phosphate bicalcique, dont la composition varie suivant la proportion de chaux employée, et surtout suivant la température et la façon dont on a opéré son addition. On doit chercher à élever le plus possible la quantité de phosphate bicalcique, car le phosphate tribasique précipité n'est pas soluble au citrate d'ammoniaque, et, par conséquent, ne ressortirait pas à l'analyse.

CHAPITRE IV.

ANALYSE DES PHOSPHATES.

I. — *Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth* (procédé Chancel).

Quand on verse une solution de nitrate acide de bismuth dans une liqueur contenant des quantités même très faibles de phosphate dissous à la faveur de l'acide azotique, il se produit immédiatement, surtout à chaud, un précipité blanc de phosphate neutre de bismuth qu'on peut filtrer, laver et sécher sans qu'il éprouve d'altération.

Les acides méta et pyrophosphorique sont précipités de la même manière, et transformés en phosphates neutres en présence d'un excès d'acide.

Pour que la précipitation soit complète, il faut que la liqueur soit exempte de traces de fer, de chlorures et de sulfates. Si ces corps existent, on ramène le fer au minimum, et on se débarrasse des chlorures et des sulfates en les précipitant par l'azotate d'argent et l'azotate de baryum.

Ces précautions prises, on précipite l'acide phosphorique contenu dans la dissolution nitrique, à l'aide d'une solution acide de bismuth, et on porte à l'ébullition. Le précipité formé est recueilli sur un double filtre et lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne noircissent plus par l'hydrogène sulfuré ; il est ensuite séché à l'étuve et pesé en se servant du filtre séparé comme tare de celui qui

contient le phosphate de bismuth. Du poids du phosphate obtenu, on déduit la quantité d'acide phosphorique que contient la matière à analyser.

II. — *Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.*

On précipite la dissolution chlorhydrique du phosphate par un excès d'ammoniaque, et on redissout le précipité avec de l'acide citrique dans la liqueur maintenue ammoniacale. Cela fait, on ajoute du chlorure de magnésium en quantité suffisante pour obtenir tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, qui se dépose lentement sous forme de poudre cristalline. Après 12 heures de repos à la température ordinaire, comme le recommande M. Diacon, le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'eau ammoniacale et calciné pour être transformé en pyrophosphate de magnésie.

Dans ce mode de dosage, la matière phosphatée doit être exempte de sulfates, qui donnerait un précipité de sulfate de chaux lorsqu'on neutralise la liqueur acide par l'ammoniaque.

III. — *Dosage volumétrique de l'acide phosphorique au moyen des sels d'urane.*

Cette méthode, indiquée pour la première fois en 1853 par Leconte, a été avantageusement modifiée par Joulie, qui l'a rendue applicable à tous les essais de phosphates et de superphosphates. Elle repose sur les principes suivants :

1° Les phosphates en solution aqueuse donnent, avec l'azotate ou l'acétate d'urane, un précipité jaune de phosphate d'urane insoluble dans l'eau, et même dans l'eau aiguisée

d'acide acétique; le précipité se dissout au contraire facilement dans les acides chlorhydrique et azotique étendus ;

2° Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, le précipité est du phosphate ammoniaco-uranique.

En l'absence des sels ammoniacaux, mais en présence des sels alcalins, le précipité est du phosphate bibasique d'urane;

3° Si la liqueur ne contient ni sels ammoniacaux, ni sels alcalins, le précipité est du phosphate tribasique d'urane;

4° Les plus faibles traces de sel d'urane sont accusées par la formation d'un précipité brun-chocolat, quand on dépose une goutte de la solution au milieu d'une goutte de ferrocyanure de potassium placée sur une soucoupe de porcelaine;

5° Les phosphates d'urane, en suspension dans l'eau acidulée par l'acide acétique, n'ont aucune action sur le ferrocyanure de potassium.

On peut donc, en appliquant ces principes, déterminer la quantité d'acide phosphorique au moyen d'une solution titrée d'urane versée dans la solution phosphorique, en essayant celle-ci de temps en temps au ferrocyanure de potassium qui indique le terme de la réaction.

Pour faire ce dosage, il est nécessaire de préparer les solutions suivantes :

Solution titrée d'acide phosphorique.

Pyrophosphate de magnésie . .	3 gr. 17
Eau distillée Q. S. pour	1000^{cc}

On dissout le pyrophosphate de magnésie dans 20^{cc} d'acide azotique pur. Après dissolution de ce sel, on neutralise exactement la liqueur par de l'ammoniaque, puis on ajoute l'eau.

50cc de cette solution correspondent à 0 gr. 100 d'acide phosphorique.

Solution d'acétate de soude.

Acétate de soude pur	100 gr.
Acide acétique cristallisable	50 gr.
Eau distillée, Q. S. pour	1000cc

On fait dissoudre l'acétate de soude dans l'eau. On y ajoute l'acide acétique et on parfait le volume de 1000cc avec de l'eau distillée.

Solution d'acétate d'urane.

Acétate d'urane pur	40 gr.
Ammoniaque liquide	Q. S.
Acide acétique	Q. S.
Eau distillée, Q. S pour	1000cc

On fait dissoudre l'acétate d'urane dans 500cc d'eau distillée. On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'on obtienne un trouble persistant, qu'on redissout ensuite à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique; puis on ajoute assez d'eau distillée pour faire un litre de liqueur.

Solution de ferrocyanure de potassium.

Ferrocyanure de potassium	10 gr.
Eau distillée, Q. S. pour	100cc

On fait dissoudre le ferrocyanure de potassium dans assez d'eau pure pour avoir 100cc de solution.

Solution citro-magnésienne

Acide citrique cristallisé . .	400 gr.
Carbonate de magnésie pur . .	20 gr.
Ammoniaque	500 gr.
Eau distillée, Q. S. pour	1000^{cc}

On fait dissoudre l'acide citrique et le carbonate de magnésie dans 200^{cc} d'eau. Lorsque l'effervescence a cessé, on ajoute l'ammoniaque et, après refroidissement, on ramène le tout au volume de 1 litre.

Avant d'entreprendre le dosage d'un phosphate, il est nécessaire de déterminer le titre de la solution d'urane.

Détermination du titre de la solution d'urane.

Dans un verre à fond plat, on mélange 50^{cc} de solution titrée d'acide phosphorique avec 5^{cc} de solution d'acétate de soude et on chauffe à une température de 70°. On verse ensuite dans la liqueur chaude, au moyen de la burette graduée, la solution d'urane jusqu'à ce que, en mouillant l'extrémité d'une baguette de verre et en touchant avec cette baguette une goutte de ferrocyanure de potassium, on obtienne la coloration brun-rougeâtre caractéristique. Si la coloration est très prononcée, on a versé un excès de solution d'urane.

On fait un second essai, en ajoutant goutte à goutte la liqueur d'urane quand on approche du terme de la réaction.

Correction.— En opérant ainsi, on obtient un titre trop élevé. En effet, si on verse la solution d'urane dans un mélange de 70^{cc} d'eau distillée et de 5^{cc} d'acétate de soude, on

constate qu'il faut toujours consommer, en pure perte, une petite quantité de solution d'urane avant d'obtenir la coloration caractéristique avec les gouttes de ferrocyanure de potassium. Cette quantité de solution d'urane étant déterminée, constitue la correction qu'il faudra faire subir à tous les résultats obtenus.

Dosage de l'acide phosphorique d'un phosphate insoluble.

On pèse 5 gr. d'un échantillon moyen pulvérisé et on les chauffe avec 20^{cc} d'acide azotique et de l'eau. Après un quart d'heure, on verse le tout dans un ballon, on laisse refroidir et on complète à 100^{cc}. On précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien avec la solution citro-magnésienne. Après quelques heures de repos, le précipité recueilli sur un filtre est lavé d'abord à l'eau ammoniacale, puis à l'acide azotique étendu au $^1/_{10}^e$ qui entraîne tout l'acide phosphorique. On prélève 20^{cc} des liqueurs filtrées, auxquels on ajoute 10^{cc} de solution d'acétate de soude et on opère au titrage avec la liqueur d'urane, en ayant soin de chauffer et de tenir compte de la correction.

Pour le titrage des superphosphates, on fait deux dissolutions séparées du produit à essayer; une première, par l'eau seule pour doser l'acide phosphorique du phosphate soluble, c'est-à-dire assimilable; l'autre pour doser la totalité de l'acide phosphorique, dont on devra déduire celui du premier dosage pour avoir la proportion de l'acide phosphorique contenu dans les phosphates insolubles. On répète sur chacune des deux solutions les opérations déjà décrites.

Dosage de la totalité de l'acide phosphorique assimilable dans les superphosphates.

On broie dans un mortier 1 gr. de matière à essayer avec 40 c.c. d'une solution de citrate neutre d'ammoniaque qu'on verse peu à peu ; on vide le contenu dans un ballon de 100 c.c. qu'on remplit jusqu'au trait de jauge avec les eaux de lavage. On laisse reposer pendant une heure en remuant fréquemment, puis on filtre rapidement. On précipite 50 c.c. de la liqueur par du chlorure de magnésie et un excès d'ammoniaque. Après un repos de six heures, le précipité est recueilli sur un filtre, lavé et dosé à la liqueur d'urane, en suivant la méthode générale.

Méthode du Congrès de Halle.— Cette méthode est un perfectionnement de celles actuellement en usage. Le Congrès recommande d'opérer de la façon snivante :

1° Faire le dosage de l'humidité à 100 degrés pour les phosphates bruts, à 130 degrés pour les vieux noirs.

2° Pour le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, faire macérer 20 gr. du superphosphate, sans trop les broyer, dans un litre d'eau à la température ambiante pendant deux heures, et étendre d'eau la solution obtenue, si elle contient plus de 20 pour 100 d'acide phosphorique.

Pour faire la précipitation, on devra éliminer complètement le fer et l'alumine par l'addition de 50 c. c. d'acétate d'ammoniaque pour 200 c. c. de la solution filtrée. On prépare cet acétate d'ammoniaque en prenant :

Acétate d'ammoniaque. . . .	100 gr.
Acide acétique concentré. . . .	100 c. c.
Eau, Q. S. pour	1000 c. c.

Le précipité de phosphate d'alumine et de fer lavé trois fois à l'eau chaude, calciné et pesé, contient 50 p. 100 d'acide phosphorique, ce qui permet de tenir compte de l'acide phosphorique précipité.

Le dosage volumétrique direct par l'urane peut se faire dans tous les phosphates ne contenant pas plus de 1 p. 100 d'acide phosphorique combiné au fer et à l'alumine.

On emploie pour cela la liqueur d'urane suivante :

Azotate d'urane.	100 gr.
Acétate d'ammoniaque.	100 —
Eau, Q. S. pour faire.	2 lit. 820.

que l'on titre avec la solution normale d'acide phosphorique contenant pour 1000 c. c. 7 gr. 5 de phosphate tricalcique pur dissous dans l'acide sulfurique.

On doit effectuer le titrage sur 50 c. c. de solution débarrassée de fer et d'alumine.

3° Dans la détermination du phosphate rétrogradé par le citrate d'ammoniaque neutre, il faut employer la digestion à 38 ou 40° de température dans 100 c. c. de citrate ammoniacal étendu à 250 c. c. par de l'eau distillée.

L'acide phosphorique se dose ensuite dans la solution ou dans le résidu.

4° Dosage de l'acide phosphorique insoluble ou de l'acide phosphorique total.

Dans les poudres d'os, on doit détruire la matière organique, par calcination ou par oxydation, avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique, et la solution d'acide azotique diluée est traitée comme celle des superphosphates.

Dans les phosphates bruts, l'oxydation par le chlorate de potasse doit se faire avec l'acide chlorhydrique, si l'acide phosphorique est dosé volumétriquement, et par l'acide azotique additionné de 10 c. c. d'acide chlorhydrique, s'il doit être dosé en poids par le molybdène.

Le Congrès donne pour règle générale de doser toujours l'acide phosphorique par pesée.

Plusieurs autres méthodes de dosage des phosphates ont été indiquées comme donnant de bons résultats, suivant la nature de la matière à analyser. Ainsi la méthode de dosage en poids par le molybdène peut s'appliquer à de très petites quantités d'acide phosphorique, en présence de fortes proportions de fer et d'alumine; le dosage par l'étain peut s'employer lorsque la matière phosphatée ne contient pas de fer, et qu'elle ne laisse aucun résidu dans l'acide azotique.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 21 novembre 1887
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Montpellier, le 21 novembre 1887
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS.

Phosphate de soude.

Phosphate d'ammoniaque.

Phosphate acide de chaux.

Phosphate de magnésie.

Phosphate de soude et d'ammoniaque.

Phosphate de fer.

Pyrophosphate citro-ammoniacal.

Pyrophosphate de soude.

Acide phosphorique.